

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194044

(P2002-194044A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

データ* (参考)

C 0 8 G 18/00

C 0 8 G 18/00

C 4 J 0 3 4

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-392017 (P2000-392017)

(22) 出願日 平成12年12月25日 (2000. 12. 25)

(71) 出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号

(72) 発明者 東本 徹

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 櫻井 良寛

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 大島 弘一郎

大阪市城東区今福南 3 丁目 4 番 33 号 荒川化学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂水分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケトン系、芳香族系、エステル系等の有害溶剤を使用せず、しかもイソシアネート基に対する副反応を低減させ、これにより目標性状のポリウレタン樹脂を簡易かつ安全に製造しうる方法を提供すること。

【解決手段】 分子中にカルボキシル基を有しかつ分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、アルコール系溶剤、中和剤および鎖伸長剤を含む水溶液中に分散させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中にカルボキシル基を有しかつ分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、アルコール系溶剤、中和剤および鎖伸長剤を含む水溶液中に分散させることを特徴とするポリウレタン樹脂水分散液の製造方法。

【請求項2】 前記アルコール系溶剤が、イソシアネート基に対する反応活性水素（ただし、アルコール性水酸基を除く）を含有しないものである請求項1記載のポリウレタン樹脂水分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリウレタン樹脂水分散液の新規製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタン樹脂は柔軟性に富み、密着性等の諸性能に優れるため、各種バインダー、コーティング剤、接着剤等の用途に好適に用いられている。ポリウレタン樹脂を製造する際には、反応系内の粘度調整などの観点から、溶剤が使用されるが、当該溶剤としてはウレタンプレポリマーとの副反応が無く、しかも極性が高いポリウレタン樹脂を十分溶解しうる有機溶剤（例えば、ケトン系、芳香族系、エステル系等の溶剤）が用いられている。環境保護、有機溶剤規制強化等の社会的要請から、ポリウレタン樹脂の水性化が進められている今日、上記のような人体に有害で環境負荷の大きい有機溶剤の使用は、不適とされる。

【0003】 このような背景の下、たとえば特開平4-31439号公報には、有機溶剤を使用しないポリウレタン樹脂水分散液の製造方法が開示されている。当該方法によれば有機溶剤を使用する必要が無いという利点はあるが、ポリウレタン樹脂を水に強制分散させるための特殊な分散装置が必要とされるなど、設備、製造工程、経済性などの側面でもかなりの不利がある。

【0004】 ポリウレタン樹脂水分散液を容易に製造する方法としては、たとえば、前記有機溶剤中でウレタンプレポリマーを合成し、次いで中和剤、鎖伸長剤、アルコール系溶剤等を加えて反応を行ないポリウレタン樹脂となし、そののち当該ポリウレタン樹脂を水に分散する方法が知られている。しかし、プレポリマーの合成時に有害な有機溶剤を使用しているため、最終製品から当該溶剤を留去する工程が必要となる。従って、かかる方法によっても、安全衛生、製造工程、経済性などの面で不利がある。

【0005】 また、前記のような有害溶剤を使用せず、しかも簡便にポリウレタン樹脂水分散液を製造する方法も、既に実施されている。すなわち、無溶剤下でウレタンプレポリマーを合成し、これをアルコール系溶剤で稀釈した後、中和剤、鎖伸長剤等を加えて反応を行いポリウレタン樹脂となし、ついで該樹脂を水へ分散する方法

である。この方法は、有害溶剤を使用しないため脱溶剤工程を省略できる利点はあるが、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基が鎖伸長剤と鎖伸長反応する際、アルコール系溶剤、中和剤または水（分散媒）と副反応してしまう結果、本来の反応である鎖伸長反応の制御が困難となったり、未反応の鎖伸長剤が残存するため、目標とする分子量や分子構造を有するポリウレタン樹脂を得るのが困難である。また印刷インキ、塗料、接着剤等の各種用途に使用した場合の諸性能も不満足である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記のような有害溶剤を使用せず、しかもイソシアネート基に対する副反応を低減させ、これにより目標性状のポリウレタン樹脂を簡易かつ安全に製造しうる方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、分子中にカルボキシル基を有しかつ分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、アルコール系溶剤、中和剤および鎖伸長剤を含む水溶液中に分散させることを特徴とするポリウレタン樹脂水分散液の製造方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明においては、まず、分子中にカルボキシル基を有しかつ分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（以下、単に「ウレタンプレポリマー」という）を製造する。かかるウレタンプレポリマーは、高分子ポリオールを含むジオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて製造する。

【0009】 高分子ポリオールを含むジオール化合物としては、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエン類等の高分子量ポリオール化合物を使用できる。該ポリエーテルポリオール類の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等を開環重合したポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。また、該ポリエステルポリオール類の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、オクタジオール、1, 4-ブチンジオール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA等の飽和または不飽和の低分子量グリコール類とアジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、しゅう酸、マロン

酸、グルタル酸、ヒメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物等を脱水縮合して得られる化合物等が挙げられる。なお、上記低分子量グリコール類の5モル%以下の範囲まではグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール等の3価のアルコール、ペンタエリスリトール等の4価のアルコール、ソルビトール等の6価のアルコールなどの3価以上の低分子量ポリオール化合物を併用することができる。また、該ポリエステルポリオール類としては、 ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる化合物を使用することもできる。これらの高分子量ポリオール化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0010】前記高分子量ポリオールを含むジオール化合物の数平均分子量は、通常500~10,000程度、好ましくは700~5,000である。当該数値範囲より小さすぎると得られるポリウレタン樹脂の皮膜の柔軟性が劣る傾向にあり、また、大きすぎるとウレタンプレポリマーが中和剤、鎖伸長剤を含む水溶液に速やかに分散せず、得られるポリウレタン樹脂皮膜の乾燥性が劣る傾向にある。

【0011】また、高分子ポリオールを含むジオール化合物として、分子内にカルボキシル基を含有するジオール化合物を使用する。具体的には α 、 α' -ジメチロールアルカン酸（グリセリン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸等）、ジオキシマレイン酸、ジオキシフマル酸、酒石酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、4, 4-ビス（ヒドロキシフェニル）吉草酸、4, 4-ビス（ヒドロキシフェニル）酪酸等が挙げられる。また、これらのカルボキシル基を含有するジオール化合物を開始剤として ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる化合物、またラクトン類を開環重合して得られる高分子量化合物類を使用することもできる。

【0012】ポリイソシアネート化合物としては、各種公知の芳香族、脂肪族または脂環族類のポリイソシアネート化合物を使用することができる。具体的には、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル

ルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、 m -テトラメチルキシリレンジイソシアネートや、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等を例示できる。

【0013】本発明で必要とされるウレタンプレポリマーは、無溶剤下において前記高分子ポリオールを含むジオール化合物とポリイソシアネート化合物を、該高分子ポリオールを含むジオール化合物に含有される水酸基の合計当量に対し該ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基当量が過剰になるよう反応させて得られる。また、ウレタンプレポリマー製造時の反応温度、反応時間、ウレタン化触媒等の反応条件は適宜決定すればよい。なおウレタンプレポリマー中のカルボキシル基の量は特に制限されないが、安定性に優れたポリウレタン樹脂水分散液を得るにはポリウレタン樹脂の酸価を5~100mg KOH/g程度の範囲とするのが好ましい。当該数値範囲より小さい場合は得られるポリウレタン樹脂水分散液の安定性が劣る傾向にあり、また当該数値範囲より大きい場合はポリウレタン樹脂皮膜の耐水性が劣る傾向にある。このようにして得られたウレタンプレポリマーは通常、1,000~10,000,000mPa \cdot s (70℃) 程度と高粘度である。

【0014】次に、上記のようにして得られたウレタンプレポリマーを、アルコール系溶剤、中和剤および鎖伸長剤を含む水溶液中（以下、単に「水溶液」という）に分散させる。この際、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の当量に対し、前記水溶液中の鎖伸長剤に含有される活性水素の合計当量が常に過剰となる条件下で分散させる必要がある。この条件下では、ウレタンプレポリマーとアルコール系溶剤などとの副反応よりも、ウレタンプレポリマーと鎖伸長剤との鎖伸長反応が速く進行するため、目標とする分子量や分子構造に近いポリウレタン樹脂水分散液を容易に得ることができる。具体的な分散方法としては、上記条件を満たす限り特に制限されないが、たとえば、①上記条件下にウレタンプレポリマーを前記水溶液中へ徐々に滴下し、機械的分散する方法、②ウレタンプレポリマーを所定の反応容器で製造した後、該ウレタンプレポリマーを静置し、次いで前記水溶液を該ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基に対して、該水溶液中の鎖伸長剤中の活性水素が過剰となるまで供給し、そののち反応系内の攪拌を開始して該ウレタンプレポリマーを該水溶液中に機械的に分散させる方法などが挙げられる。なお、分散時の反応温度や圧力等の条件は特に制限されないが、通常は常温以上、常圧

である。

【0015】本発明では前記水溶液中にアルコール系溶剤を共存させるが、これによりウレタンプレポリマーを該水溶液中へ速やかに分散させることができる利点がある。また、本発明の製造方法では、ウレタンプレポリマーと鎖伸長剤を優先的に反応させることができるので、ウレタンプレポリマーとアルコール系溶剤、中和剤、水等との副反応が殆ど生じないことから、各種公知のアルコール系溶剤を使用することができる利点がある。該アルコール系溶剤としては、特に分子内にイソシアネート基に対する反応活性水素（ただし、アルコール性水酸基は除く）を含有しないものが好ましい。具体例としては、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-アミルアルコール、ジアセトンアルコール等があげられ、これらは単独で、または2種類以上を組み合わせ用いることができる。また、使用量は特に制限されないが、通常ウレタンプレポリマーに対して3〜40重量%程度、好ましくは10〜35重量%とするのがよい。使用量が当該数値範囲より小さいとウレタンプレポリマーが水溶液へ速やかに分散しなくなる傾向にある。また当該数値範囲より大きいと、得られるポリウレタン樹脂水分散体の安定性が劣る傾向にある。

【0016】中和剤としては、アンモニア、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ金属類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の3級アミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*N*-アルキルジエタノールアミン、*N*, *N'*-ジアルキルモノエタノールアミン、*N*-アルキルジイソプロパノールアミン、*N*, *N'*-ジアルキルモノイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン等の塩基性化合物が挙げられ、これらは単独または2種類以上を併用することができる。上記中和剤は、通常、プレポリマー中のカルボキシル基1当量に対して0.5〜2.0当量程度とするのが好ましい。当該数値範囲より低いと得られるポリウレタン樹脂水分散液の貯蔵安定性が低下する傾向にあり、また当該数値範囲より高いとプレポリマーを水へ分散する際に系の粘度が上昇する傾向にある。

【0017】鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエトレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン等の脂肪族ジアミン；2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピ

ルエチレンジアミンなどの分子内に水酸基を有するジアミン類；メチレンジヒドラジン、エチレンジヒドラジン、プロピレンジヒドラジン等のアルキレンジヒドラジン類や、アジピン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等の飽和または不飽和ジヒドラジン類；ダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン等を例示できる。これらの鎖伸長剤は、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基と速やかに反応する点で好ましい。また、これら鎖伸長剤はプレポリマー中のイソシアネート基に対して過剰に使用することで鎖長停止剤とすることができる。また、必要に応じて鎖長停止剤を使用することもできる。例えば、モノブチルアミン、ジブチルアミン等のモノアミン類等があげられる。

【0018】このようにして得られるポリウレタン樹脂水分散液の数平均分子量は、用途により適宜に決定できるが、樹脂の皮膜強度が要求される印刷インキ、塗料、接着剤等の分野において使用する場合には5000以上とするのが好ましい。

【0019】本発明のポリウレタン樹脂水分散液の固形分濃度および粘度は特に限定されず、使用時の作業性等を考慮して適宜決定すればよい。通常は固形分濃度が10〜60重量%、粘度は10〜100000 mPa・s/25℃の範囲に調整するのが実用上好適である。

【0020】本発明の方法で得られたポリウレタン樹脂水分散液は、各種用途に好適に使用できる。例えば、当該ポリウレタン樹脂水分散液に水、必要に応じて各種顔料等を加えて混合または分散し、さらに必要に応じてブロッキング防止剤、可塑剤などの添加剤を適宜配合することにより、バインダー、コーティング剤、接着剤組成物を調製することができる。

【0021】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、アルコール系溶剤を使用してもウレタンプレポリマー中のイソシアネート基との副反応を低減できるため、目標設計（たとえば、分子量や分子構造）に近いポリウレタン樹脂水分散液を、簡便かつ経済的に製造できる。さらに、本発明の方法で得られたポリウレタン樹脂水分散液は密着性等の諸性能に優れるため、塗料や印刷インキなどの各種バインダー、人工皮革、プラスチック、ガラス、金属、木、紙、床、コンクリート、ゴム、織物、不織布等の各種基材用コーティング剤や接着剤用途に好適に利用できる。

【0022】

【実施例】以下に製造例、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、部および%はいずれも重量基準である。

【0023】実施例1

攪拌機、温度計、冷却管および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、ジメチロールブタン酸74.4部、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール615.6部を仕込み、窒素気流下100℃にて1時間かけてジメチロールブタン酸を完全に溶解させた。ついで85℃まで冷却した後、イソホロンジイソシアネート250.0部を仕込み、85℃にて5時間反応を行い、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマー940部を得た。このウレタンプレポリマーを70℃まで冷却した。水2140部、イソプロピルアルコール140.0部、トリエチルアミン50.8部、アジピン酸ジヒドラジド58.9部からなる水溶液中に、攪拌下に前記ウレタンプレポリマーを添加、分散させ、50℃にて3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂水分散液は、樹脂固形分濃度30%、粘度50mPa・s/25℃、pH8.0、樹脂固形分の酸価は30mg KOH/gであった。また、GPC測定の結果、ポリウレタン樹脂固形分の数平均分子量（ポリスチレン換算）の実測値は42000であり、理論値45000とよく一致した。

【0024】実施例2

実施例1と同様の反応容器に、ジメチロールブタン酸74.4部、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール615.6部を仕込み、窒素気流下100℃にて1時間かけてジメチロールブタン酸を完全に溶解させた。ついで85℃まで冷却した後、イソホロンジイソシアネート250.0部を仕込み、85℃にて5時間反応を行い、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマー940部を得た。このウレタンプレポリマーを70℃まで冷却し、攪拌を止めて静置した。次いで水2140部、イソプロピルアルコール140.0部、トリエチルアミン50.8部、アジピン酸ジヒドラジド58.9部からなる水溶液を添加した後、攪拌を開始して分散させ、50℃にて3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂水分散液は、樹脂固形分濃度30%、粘度100mPa・s/25℃、pH8.0、樹脂固形分の酸価は30mg KOH/gであった。また、GPC測定の結果、ポリウレタン樹脂固形分の数平均分子量（ポリスチレン換算）の実測値は42000であり、理論値45000とよく一致した。

【0025】比較例1

実施例1と同様の反応容器に、ジメチロールブタン酸74.4部、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール615.6部を仕込み、窒素気流下100℃にて1時間かけてジメチロールブタン酸を完全に溶解させた。ついで85℃まで冷却した後、イソホロンジイソシアネート250.0部を仕込み、85℃にて5時間反応を行い、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマー940部を得た。このウレタンプレポリマーを70℃まで冷却し、次いで水2140部、イソプロピルアルコール140.0部、トリエチルアミン50.8部、アジピン酸ジヒドラジド58.9部からなる水溶液を該ウレタンプレポリマーに攪拌下添加、分散させ、50℃にて3時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂水分散液は、樹脂固形分濃度30%、粘度50mPa・s/25℃、pH8.0、樹脂固形分の酸価は30mg KOH/gであった。また、GPC測定の結果、当該ポリウレタン樹脂固形分の数平均分子量（ポリスチレン換算）の実測値は35000であり、理論値45000と大きく乖離していた。

【0026】実施例1、2及び比較例1で得た各ポリウレタン樹脂水分散液について、以下の項目について評価を行った。結果を表1に示す。

【0027】密着性：各ポリウレタン樹脂水分散液を、コロナ処理を施したポリプロピレンフィルム（OPP）、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、及びナイロンフィルム（NY）処理面にバーコーダー（No. 4）を使用して塗工した後ヒートガンで1分間乾燥し、ポリウレタン樹脂の塗膜を得た。次いで塗工面に粘着テープを貼り、塗工面に対して垂直方向に引き剥がした時の塗膜の残り具合を目視評価した。

○：全く剥がれなかった。

△：50%以上残った。

×：約50%未満が残った。

【0027】

【表1】

	分子量		密着性		
	理論値	実測値	OPP	PET	NY
実施例1	45000	42000	○	○	○
実施例2	45000	42000	○	○	○
比較例1	45000	35000	×	△	△

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA03 CA04 CA05
CA15 CA17 CA22 CC03 CC15
CC23 CC26 CC61 CC62 DA01
DB04 DF02 DF11 DF12 DF16
DF20 DF22 DG03 DG04 DG06
DG14 GA06 GA33 HA01 HA07
HC03 HC09 HC12 HC13 HC17
HC18 HC22 HC35 HC52 HC64
HC67 HC71 JA42 RA07 RA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.